

트리프티센 기반의 트리페닐아민 전자-주게 분자 합성 및 특성 분석

류영준, 안병관 

가톨릭대학교 화학과

Synthesis and Characterization of Triptycene-Based Triphenylamine Electron Donor Molecules

Youngjun Ryu and Byeong-Kwan An

Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

(Received March 15, 2022; Accepted March 24, 2022)

Abstract: The development of efficient electron donor (or hole-transporting) molecules that can be used in various optoelectronic device fields is highly demanded. In this work, a novel class of triptycene-based three-dimensional (3D) triphenylamine (TI-TPA) derivatives with different end substituents was designed and prepared for transparent electron donor materials. Owing to the rigid 3D triptycene framework, the obtained TI-TPA derivatives had an amorphous morphology with high thermal decomposition temperature. The oxidation potential of these TI-TPA derivatives decreased as the electron donating strength of the end substituent increased. Among TI-TPA derivatives, TI-TPA-OMe exhibited the highest HOMO level (-5.31 eV) which is similar to that of Spiro-OMeTAD (-5.22 eV). In addition, TI-TPA-OMe was found to form a strong charge transfer complex with the triptycene-based acceptor TI-BQ, leading to a new absorption band at around 640 nm. These results can be applied for developing efficient electron donor materials that can mimic the advantages of the spiro-linked structure and TPA units of Spiro-OMeTAD.

Keywords: Triptycene, Triphenylamine, Spiro-OMeTAD, Electron donor, Hole transporting material

1. 서론

트리페닐아민(triphenylamine, TPA) 기반의 공액 분자는 우수한 전자-주게 특성으로 인해 유기발광다이오드(organic light-emitting diode, OLED), 유기 태양전지(organic solar cell, OSC), 고체 염료 감응형 태양전지(solid-state dye-sensitised solar cell, ssDSSC), 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cell, PSC)와 같은 다

양한 광전자 소자 분야에서 핵심적인 전자-주게 물질로 널리 사용되고 있다 [1-4]. 이들 TPA 유도체들 중에서 spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene)는 높은 성능과 효율적인 용액 공정성으로 인해 가장 우수한 전자-주게 분자 중의 하나로 알려져 있다 [5,6]. 하지만 Spiro-OMeTAD는 고비용, 복잡한 합성 경로, 낮은 전공 이동성, 박막 증착 시 결정화 발생 등의 단점도 함께 가지고 있다 [7]. 따라서 이러한 Spiro-OMeTAD의 단점을 극복한 새로운 TPA 기반의 전자-주게 물질을 개발하려는 노력이 지속적으로 진행되고 있다.

Spiro-OMeTAD의 우수한 특징은 강력한 전자-주게 특성을 가진 TPA 단위뿐만 아니라 비정형 성질, 높은 유리

✉ Byeong-Kwan An; bk.an@catholic.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전이 온도(T_g) 및 용액 가공성을 가능하게 하는 3차원 구조의 스피로(spiro) 중심 단위를 함께 가지고 있다는 점이다 [6,7]. 화학 구조적인 관점에서 볼 때, 입티센(Iptycene) 구조 중에 가장 간단한 형태인 트립티센(9,10-*o*-benzeno-9,10-dihydroanthracene, triptycene) 구조도 3차원의 강직한 연결 구조로 이루어져 있기 때문에 스피로 구조의 장점을 그대로 가질 수 있을 것으로 기대된다 [8-10]. 또한 스피로 구조에 비해 합성도 용이하다는 장점을 가진다. 본 논문에서는 이러한 트립티센 중심 골격에 전자-주게 세기가 조절된 TPA 단위들을 도입한 새로운 TPA 계열 전자-주게 물질을 개발하여 트립티센 단위가 스피로 중심 단위의 장점을 모방할 수 있는지를 연구하였다. 이를 위해 전자-주게 세기가 서로 다른 시아노(-CN), 수소(-H), 메톡시(-OMe) 작용기를 말단에 가지는 TPA 단위를 트립티센 구조에 도입한 TI-TPA 유도체(TI-TPA-CN, TI-TPA 및 TI-TPA-OMe)를 시리드로 합성하였고, 해당 물질의 화학적 구조를 $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, 질량 및 원소 분석을 통해 확인하였다. 또한 합성한 이들 TI-TPA 유도체들의 열적, 광학적, 전기화학적 및 전하-이동 (charge-transfer) 특성을 체계적으로 평가하여 이들 물질의 전자-주게 물질로서의 활용 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석기기

본 연구에서 사용된 시약 중 대부분의 시약은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ 은 Bruker Ascend 500을 이용하여 측정하였으며, 질량 분석은 JEOL JMS-700을, 원소 분석은 Thermo Fisher Scientific의 Flash 2000을 이용하여 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 Bruker TENSOR II를 사용하여 ATR mode로 측정하였으며, 시차주사열량계(DSC)과 열중량분석(TGA)은 질소 하에서 Perkin Elmer DSC 4000, TGA 4000을 사용해 각각 측정하였다. 자외선-가시광선 광학 흡수 스펙트럼은 단일 화합물 용액의 경우 Perkin Elmer Lambda 35로 측정하였으며, CT complex powder는 Lambda 1050에 적분구를 사용해 reflectance mode로 측정하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 측정은 AUTOLAB/PG-STAT12 model system을 사용, 스캔 속도 50 mV/s로 측정하고 전해질로 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (*n*-Bu₄NPF₆)를 사용하였다. 광전자 분광기(photoelectron

spectroscopy)를 통한 최고점유분자궤도 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 에너지 준위 측정은 Hitachi High Tech AC-2를 사용해 UV를 조사하여 측정하였다.

2.2 TI-TPA 유도체 합성

2.2.1 Triptycene-1,4-benzoquinone (TI-BQ)의 합성

Anthracene (10.00 g, 56.10 mmol)과 *p*-benzoquinone (21.23 g, 196.38 mmol)을 아세트산(500 mL)에 넣고 120°C에서 3시간 동안 교반시킨다. 반응물을 증류수에 부어준 뒤, 침전물을 여과하고 뜨거운 물로 씻어준다. 감압 하에서 물을 제거한 뒤, dichloromethane을 전개 용매로 이용하여 실리카 겔 크로마토그래피를 한다. 이를 통해 노란색 고체 생성물을 얻는다 (11.17 g, 70.0%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 7.42~7.44 (m, 4 H), 7.03~7.05 (m, 4 H), 6.60 (s, 2 H), 5.80 (s, 2 H). FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 1,650 (C=O stretching). MS (EI, m/z): calcd for C₂₀H₁₂O₂ [M]⁺: 284.08, found: 284.00.

2.2.2 Triptycene-1,4-diamine (TI-DA)의 합성

TI-BQ (5.00 g, 17.59 mmol), hydroxylamine hydrochloride (19.55 g, 281.38 mmol)을 에탄올(500 mL)에 넣고 80°C에서 3시간 이상 교반시킨다. 상온으로 식히고, 회전 증발기를 사용하여 용매를 날려준 뒤에 증류수를 붓는다. 침전물은 여과하고 증류수로 씻어내어 진한 노란색의 고체를 얻는다 (5.99 g).

여기에서 얻어진 노란색 고체 화합물(5.99 g)을 에탄올 (120 mL)에 넣고 60°C에서 모두 녹여준다. 맑은 용액에 진한 HCl (36%, 90 mL)를 넣어준 후 붉은 현탁액이 균일해질 때까지 교반한다. 용액이 균일해지면 tin chloride (26.36 g, 139.02 mmol)를 넣고 80°C에서 수 분간 교반시킨다. 상온으로 식힌 후, 침전물은 여과한다. 얻어진 염을 뜨거운 물에 녹인 후, 10 wt% NaOH 수용액을 천천히 가해 중화한다. 생성된 침전물을 여과하여 밝은 회색 고체를 얻는다 (3.44 g, 두 단계 수율 68.8%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) 7.35~7.37 (m, 4 H), 6.94~6.96 (m, 4 H), 6.10 (s, 2 H), 5.77 (s, 2 H), 4.50 (br, 4 H). FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 3,370, 1,610, 1,280. MS (EI, m/z): calcd for C₂₀H₁₆N₂ [M]⁺: 284.13, found: 284.00.

2.2.3 TI-TPA의 합성

건조된 Schlenk flask에 TI-DA (0.50 g, 1.76 mmol), NaO*t*-Bu (0.85 g, 8.79 mmol), bromobenzene (0.94 mL, 8.79 mmol), Pd₂(dba)₃ (0.06 g, 0.07 mmol), JohnPhos

(0.08 g, 0.28 mmol)를 넣고 질소 기체 하에 무수 톨루엔 (15 mL)을 넣은 후 100°C에서 24시간 동안 교반한다. 상온으로 식힌 후, dichloromethane에 녹여 celite에 여과하고 증류수로 씻어준 뒤 MgSO₄로 물을 제거한다. 회전 증발기로 용매를 제거한 뒤 ethyl acetate와 hexan 1:3 (v/v) 혼합용액으로 실리카 겔 크로마토그래피 정제를 한다. 이를 통해 흰색 고체를 얻는다 (0.91 g, 87.7%). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 7.28 (t, 8 H), 7.02 (t, 4 H), 6.87~6.89 (m, 10 H), 6.85 (s, 2 H), 6.80~6.82 (m, 4 H), 5.46 (s, 2 H). FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 1,590, 1,315. MS (FAB, m/z): calcd for C₄₄H₃₂N₂ [M]⁺: 588.26, found: 588.00. Anal. Calcd : C 89.76, H 5.48, N 4.76. Found: C 89.53, H 5.68, N 4.74.

2.2.4 TI-TPA-CN의 합성

TI-TPA와 동일한 방법으로 4-bromobenzonitrile을 이용하여 상아색 고체의 TI-TPA-CN을 얻는다 (0.09 g, 7.4%). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 7.76 (d, *J* = 10 Hz, 8 H), 7.05~7.07 (m, 10 H), 6.91~6.93 (m, 4 H), 6.85~6.88 (m, 4 H), 5.44 (s, 2 H). FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 2,220, 1,500, 1,340. MS (FAB, m/z): calcd for C₄₈H₂₈N₆ [M]⁺: 688.24, found: 688.00. Anal. Calcd: C, 83.70; H, 4.10; N, 12.20. Found: C 83.60, H 4.25, N 12.11.

2.2.5 TI-TPA-OMe의 합성

TI-TPA와 동일한 방법으로 4-bromoanisole을 이용하여 상아색 고체의 TI-TPA-OMe를 얻는다 (1.07 g, 86.2%). ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) 6.83~6.90 (m, 16 H), 6.77 (d, *J* = 10 Hz, 8 H), 6.70 (s, 2 H), 5.49 (s, 2 H), 3.73 (s, 12 H); FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 1,500, 1,230, 1,030. MS (FAB, m/z): calcd for C₄₈H₄₀N₂O₄ [M]⁺: 708.30, found 708.00. Anal. Calcd: C 81.33, H 5.69, N 3.95, O 9.03. Found: C 81.38, H 5.71, N 3.90, O 9.02.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 및 구조 분석

목표 TI-TPA 유도체들의 합성 경로는 그림 1에 나타내었다. TI-BQ는 1,4-benzoquinone과 anthracene의 Diels-Alder 반응에 의해 70% 수율로 쉽게 얻어졌고, 이후

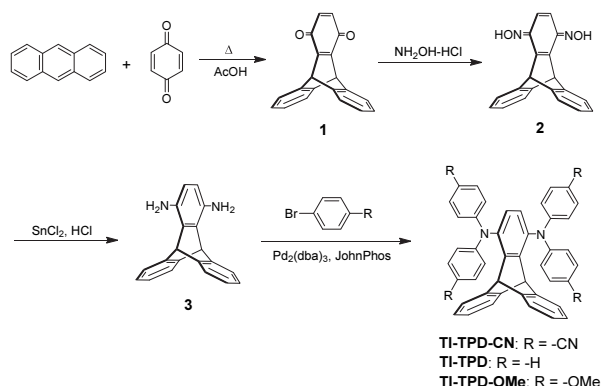


Fig. 1. Synthetic routes of TI-TPA derivatives.

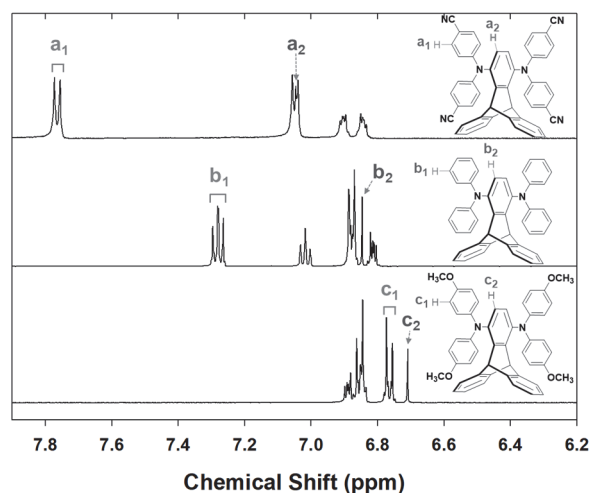


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of TI-TPA-CN (top), TI-TPA (middle), TI-TPA-OMe (bottom) in DMSO-*d*.

TI-BQ의 벤조퀴논(benzoquinone) 단위는 hydroxylamine hydrochloride와 tin (II) chloride을 이용하여 아민 단위로 환원시켰다. 그리고 최종 목표 화합물인 TI-TPA-CN, TI-TPA, TI-TPA-OMe는 팔라듐 촉매를 이용한 Buchwald-Hartwig (BH) 아민화 반응 [11]으로 얻었다.

얻어진 목표 화합물의 화학적 구조는 ¹H-NMR, FT-IR, 질량 분석, 및 원소 분석법으로 확인하였다. 특히, 이들 목표 화합물의 전자-주계 특성은 ¹H-NMR 스펙트럼 분석을 통해 명확하게 확인할 수 있었다. 즉, ¹H-NMR 스펙트럼에서 TPA 단위와 트리팁센 중심 골격의 양성자 a₁-c₂가 TPA의 말단에 도입된 작용기의 전자-주계 세기가 커질수록 upfield 쪽으로 이동해 가는 것을 알 수 있었다 (그림 2).

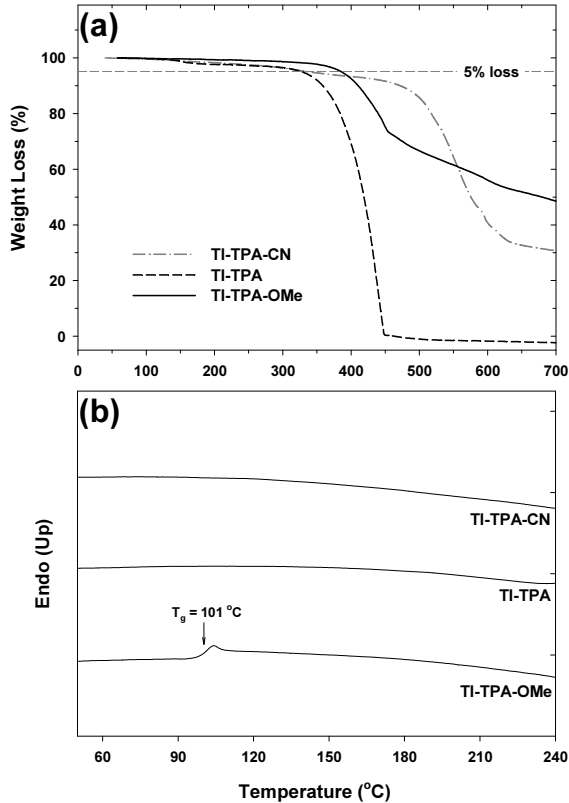


Fig. 3. (a) TGA curves of the TI-TPA derivatives (heating rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$) and (b) DSC curves for the TI-TPA derivatives (second heating, heating rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

3.2 열적 특성

광전자 소자에 사용되는 전자-주계 재료는 소자 제작과 소자의 장기적 안정성을 위해서 반드시 높은 열적 안정성을 가져야 한다. 합성한 TI-TPA 유도체의 열적 특성을 TGA와 DSC를 통해 평가하였다. TGA 분석을 통해 모든 TI-TPA 유도체들은 각각 300°C 이상의 높은 5% 열분해 온도를 갖는 것으로 확인하였고 [그림 3(a)], 또한 이들 물질들은 모두 무정형 성질을 가지는 것을 DSC 분석을 통해 알 수 있었다 [그림 3(b)]. TI-TPA 유도체의 이러한 무정형 특성은 이들 재료의 용액 가공성을 높일 뿐만 아니라, 소자 구동 시 발생하는 결정화로 소자의 장기 안정성을 낮추는 문제를 [12] 극복하는 데 매우 중요한 역할을 할 수 있다. 특히, TI-TPA-OMe 분자는 Spiro-OMeTAD ($T_g=126^\circ\text{C}$) [13]처럼 101°C 의 높은 온도에서 유리전이온도(T_g)를 가졌다. TI-TPA 유도체의 높은 열적 안정성과 무정형 특성은 결국 강직한 3차원의 트리팁센 구조에 기인한다고 판단된다.

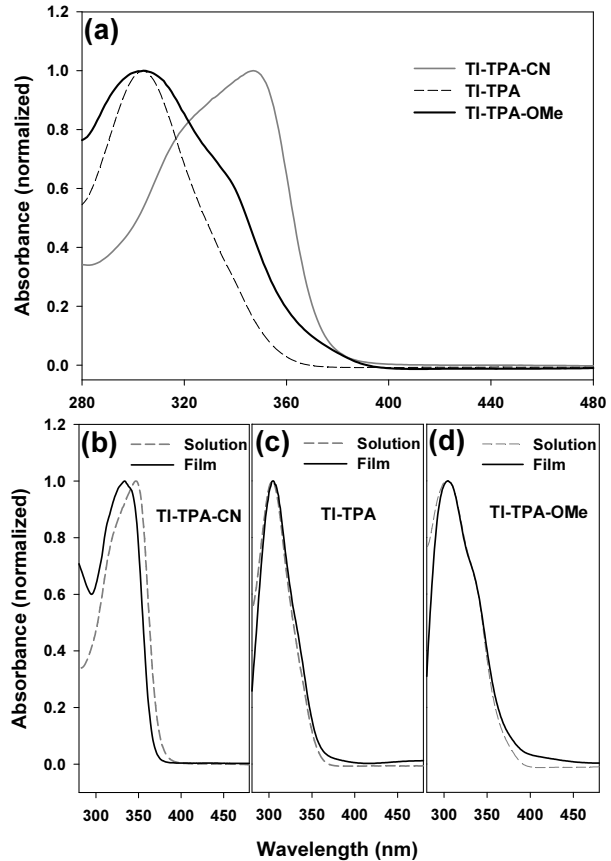


Fig. 4. (a) UV/vis absorption spectra of TI-TPA derivatives in CH_2Cl_2 . (b-d) Comparison of the absorption spectra of TI-TPA-CN (b), TI-TPA (c), and TI-TPA-OMe (d) in the solution and solid film state.

3.3 광학적 특성

합성된 TI-TPA 유도체들의 광학적 특성을 평가하기 위해 이들 물질의 용액 및 고체 필름 상태의 자외선-가시광선 광흡수 스펙트럼 분석을 하였다 (그림 4). Dichloromethane 용액 상태에서 TI-TPA 유도체들은 $250\sim 385\text{ nm}$ 영역에서 강한 $\pi\text{-}\pi^*$ 전이를 가졌고, 가시광선 영역에서는 별도의 흡수 피크가 나타나지 않았다 [그림 4(a)]. 이는 이들 물질이 투명하다는 것을 나타내며, 이로써 이들 물질이 OLED, OSC 및 PSC 등의 분야에서 전공 전달 물질로 유용하게 활용될 수 있음을 의미한다. TI-TPA 및 TI-TPA-OMe는 305 nm 에서 거의 같은 최대 흡수파장을 가지는 반면, TI-TPA-CN의 최대 흡수파장은 이들 분자보다 장파장으로 이동한 350 nm 에서 나타났다. 이러한 적색편이는 전자가 풍부한 TPA 단위의 질소 원자로부터 말단의 전자가 부족한 -CN 단위로 전하가 이동하는

현상에 기인한다고 할 수 있다 [14]. 그리고 그림 4(b)에서와 같이 TI-TPA 유도체들의 용액 상태와 고체 필름 상태 흡수 스펙트럼은 거의 동일하다는 것을 알 수 있다. 이것은 TI-TPA 유도체는 트리팁센의 3D 구조로 인해 필름 상태에서 분자 간 상호작용이 매우 약하다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 DSC 분석에서 나타난 TI-TPA 유도체의 비정형 특성 결과와도 잘 일치한다.

3.4 전기화학적 특성

TI-TPA 유도체들의 전기화학적 특성은 순환전압전류법(CV)을 통해 확인하였고, 그 결과는 그림 5에 나타내었다. TI-TPA 유도체들의 산화 포텐셜 피크는 모두 가역적이었으며, 이를 통해 이들 물질이 전기화학적으로 안정하면서 빠른 전자 이동 능력을 가지고 있음을 확인하였다. 하지만 TI-TPA 및 TI-TPA-OMe와 달리 TI-TPA-CN의 산화 포텐셜 피크의 세기는 다소 약하였다. 이것은 TI-TPA-CN의

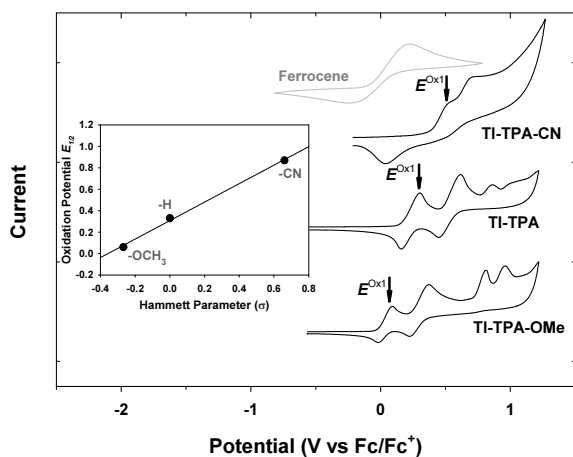


Fig. 5. Cyclic voltammograms of TI-TPA derivatives in the solution of CH_2Cl_2 [inset shows the first oxidation half potential ($E_{1/2}$) of TI-TPA derivatives as a function of Hammett parameter of the end substituent].

전자 끌기 특성을 가진 $-\text{CN}$ 작용기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 TPA 말단의 작용기의 전자-주게 특성이 강해질수록 첫 번째 산화 포텐셜($E_{1/2}$) 값이 점진적으로 감소하였다 [$E_{1/2}$ (V): TI-TPA-CN (0.87) > TI-TPA (0.33) > TI-TPA-OMe (0.06)]. 즉, TPA 단위의 전자-주게 특성이 강해질수록 TI-TPA 유도체 분자에서 전자가 떨어져나가는 산화반응이 보다 용이하게 발생한다는 것이다. 더욱이 이러한 결과는 CV를 통해 얻어진 첫 번째 산화 포텐셜 값과 TPA 말단 작용기의 Hammett 변수가 매우 높은 상관관계를 가지는 것을 통해 추가적으로 증명할 수 있었다 (그림 5 삽입 그래프). 그리고 흥미롭게도 TI-TPA-OMe의 첫 번째 산화 포텐셜 값은 같은 조건에서 측정된 Spiro-OMeTAD의 산화 포텐셜 값(-0.07 V)과 유사하였다.

TI-TPA 유도체의 전자-주게 능력을 보다 더 자세하게 살펴보기 위해 이들 분자의 최고점유분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO) 값을 광전자 분광법으로 측정하였다. 해당 측정은 TI-TPA 유도체의 박막 필름 상태에서 진행되었다. 하지만 TI-TPA-CN의 경우 CV 측정에서 볼 수 있듯이 상대적으로 낮은 전자-주게 특성 때문에 광전자 분광법으로 HOMO 에너지 준위를 측정할 수 없었다. 반면 TI-TPA의 HOMO 값은 -5.68 eV로 측정되었으며, TI-TPA-OMe는 이보다 높은 -5.32 eV로 측정되었다 (표 1). 또한, CV를 통한 산화포텐셜 측정 결과와 같이 TI-TPA-OMe의 HOMO 준위 값은 Spiro-OMeTAD의 해당 값(-5.22 eV)과 유사함을 확인할 수 있었다 [15].

3.5 전하 이동 착화합물 형성

TI-TPA 유도체가 전자-주게 물질로 활용될 수 있는지를 확인하기 위해 합성한 TI-TPA 유도체 중 가장 우수한 전자-주게 특성을 가지고 있는 TI-TPA-OMe를 선택하여 해당 물질의 전하-이동 착화합물(charge-transfer complex, CT complex) 형성 특성을 조사했다. 이를 위해 TI-TPA-OMe와 같이 3차원 트리팁센 구조를 가지면서

Table 1. Summary of thermal, optical, and electrochemical properties of TI-TPA derivatives and Spiro-OMeTAD.

Compound	T_g/T_d ($^{\circ}\text{C}$) ^[a]	λ_{max} (nm) ^[b]	$E_{1/2}$ (V) ^[c]	HOMO (eV) ^[d]
TI-TPA-CN	ND ^[e] /338	350	0.87	ND
TI-TPA	ND/328	305	0.33	-5.68
TI-TPA-OMe	101/386	305	0.06	-5.31
Spiro-OMeTAD	126/449 ^[f]	385 ^[g]	-0.07	-5.22 ^[h]

^[a] T_g : glass transition temperature, T_d : thermal decomposition temperature for 5% weight loss. ^[b]Measured in dichloromethane solution. ^[c]Half-wave potentials for 1st oxidation. ^[d]Determined by photoelectron spectroscopy of thin films. ^[e]ND: Not Detected. ^[f]Ref 13. ^[g]Ref 12. ^[h]Ref 15.

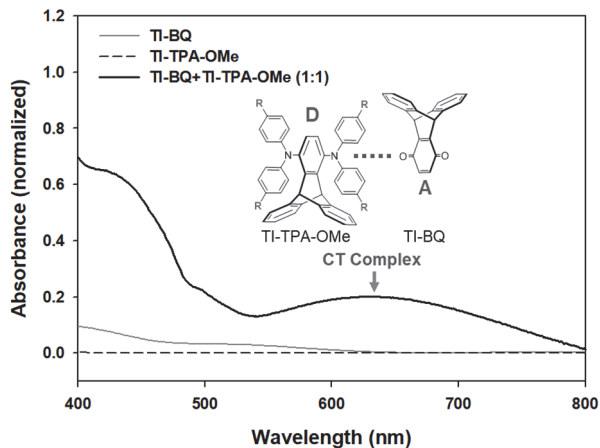


Fig. 6. UV/vis absorption spectra of TI-BQ, TI-TPA-OMe, and TI-BQ:TI-TPA-OMe mixture in film state.

전자-받게 특성이 매우 강한 벤조퀴논 단위를 동시에 가지는 TI-BQ를 전하-이동 착화합물의 전자-받게 물질로 선택했다. 전하-이동 착화합물 형성 평가는 전자-주게 및 전자-받게 물질을 혼합한 용액 및 박막 필름 상태에서 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼 변화를 관찰하는 것으로 이루어졌다. TI-TPA-OMe와 TI-BQ가 1:1의 동일한 비율로 혼합된 희석 용액의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼에서는 새로운 흡수 밴드가 나타나지 않은 반면, 동일한 조건의 TI-TPA-OMe와 TI-BQ 혼합 필름 상태에서는 새로운 광 흡수 밴드가 약 640 nm의 가시광선 영역에서 강하게 나타나는 것을 관찰하였다 (그림 6). 여기에서 나타난 새로운 흡수 밴드는 TI-TPA-OMe와 TI-BQ 사이에서 전하-이동 착화합물이 생성되었다는 것을 나타내는 강력한 증거이다. 결과적으로, TI-TPA-OMe는 TI-BQ와 같은 전자-받게 분자가 존재하는 고체 상태에서 효과적인 전자-주게 물질로 작용할 수 있다는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 트리팁센 중심 골격에 전자-주게 세기가 다른 말단기를 가지는 TPA 단위를 도입시킨 TI-TPA 유도체(TI-TPA-CN, TI-TPA 및 TI-TPA-OMe)를 합성하였다. 이들 TI-TPA 유도체는 3차원 구조의 강직한 트리팁센 구조로 인해 가시광선에서 투명하면서도 높은 열적 안정성과 무정형 특성을 가졌다. 또한 TI-TPA 유도체의 산화

포텐셜은 말단에 도입된 치환체의 전자-주게 세기에 따라 정밀하게 조절되었다. 특히 TI-TPA-OMe는 Spiro-OMeTAD (-5.22 eV)와 유사한 HOMO 준위 값(-5.31 eV)을 가졌으며, 또 다른 트리팁센 기반의 전자-받게 분자인 TI-BQ와 고체 필름상태에서 전하-이동 착화합물을 효과적으로 형성하였다. 이번 연구를 통해 트리팁센 구조가 Spiro-OMeTAD의 핵심 단위인 스피로 골격의 우수한 장점을 가질 수 있다는 것을 확인하였으며, 앞으로 TI-TPA 유도체가 다양한 광전자 소자 분야에서 새로운 전자-주게 물질로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Byeong-Kwan An

<https://orcid.org/0000-0003-1128-7505>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2017R1D1A1B03035785).

REFERENCES

- [1] P. Cias, C. Slugovc, and G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 14519 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp207585j>]
- [2] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, and J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3459 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja058178e>]
- [3] T. Leijtens, I. K. Ding, T. Giovenzana, J. T. Bloking, M. D. McGehee, and A. Sellinger, *ACS Nano*, **6**, 1455 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn204296b>]
- [4] Y. L. Xu, W. L. Ding, and Z. Z. Sun, *Nanoscale*, **10**, 20329 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C8NR04730H>]
- [5] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1038/26936>]
- [6] Z. Hawash, L. K. Ono, and Y. Qi, *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1700623 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201700623>]
- [7] G. Ren, W. Han, Y. Deng, W. Wu, Z. Li, J. Guo, H. Bao, C. Liu, and W. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 4589 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA11564A>]
- [8] J. H. Chong and M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 3301 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B900754G>]
- [9] Y. Jiang and C. F. Chen, *Eur. J. Org. Chem.*, **32**, 6377 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201100684>]

- [10] M. J. Gu, Y. F. Wang, Y. Han, and C. F. Chen, *Org. Biomol. Chem.*, **19**, 10047 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D1OB01818C>]
- [11] M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, and M. Malmir, *J. Organomet. Chem.*, **861**, 17 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.023>]
- [12] H. Li, K. Fu, A. Hagfeldt, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, and A. C. Grimsdale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4085 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201310877>]
- [13] Š. Daškevičiūtė, N. Sakai, M. Franckevičius, M. Daškevičienė, A. Magomedov, V. Jankauskas, H. J. Snaith, and V. Getautis, *Adv. Sci.*, **5**, 1700811 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.201700811>]
- [14] B. Kumari, M. Paramasivam, T. Mukherjee, S. Khandelwal, A. Dutta, and S. Kanvah, *New J. Chem.*, **45**, 4683 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NJ05505K>]
- [15] K. Rakstys, A. Abate, M. I. Dar, P. Gao, V. Jankauskas, G. Jacopin, E. Kamarauskas, S. Kazim, S. Ahmad, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 16172 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11076>]